

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-64038

(43) 公開日 平成6年(1994)3月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
C 0 8 J 5/18	C E S	9267-4F		
// C 0 8 K 5/20				
C 0 8 L 23/10	K E W	7107-4J		
B 2 9 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-156286	(71) 出願人	000191250 新日本理化学株式会社 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
(22) 出願日	平成5年(1993)6月1日	(72) 発明者	吉村 雅史 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-186081	(72) 発明者	池田 直紀 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化学株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)6月19日	(72) 発明者	溝口 和昭 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 β 晶系ポリプロピレン延伸フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 工業的に有利な条件下で、効率よく β 晶を多量に含有し、且つ着色のない成形品を製造する。

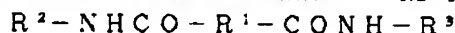
【構成】 β 晶核剤として、アミド化合物を 0.0001~5 phr 配合した結晶性ポリプロピレン樹脂組成物の熔融物を 10~140℃で結晶化し、次いで延伸して、 β 晶系ポリプロピレン延伸フィルムを製造する。かかる延伸フィルムは、表面粗面化フィルムや電気物品用フィルムとして有用である。

1

2

【特許請求の範囲】

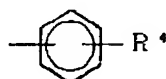
【請求項1】 ポリプロピレン100重量部に対し、一般式(1)で表されるアミド化合物を0.0001~5重量部含有してなるポリプロピレン樹脂組成物の溶融物*



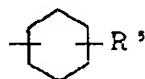
(1)

【式中、R¹は炭素数1~24の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のカルボン酸残基を表し、R²、R³は同一又は異なって、炭素数1~18のシクロアルキル基、シクロアルケニル基、

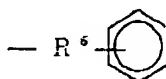
【化2】



【化3】

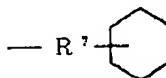


【化4】



又は

【化5】



で示される基を表す。R⁴は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基を表し、R⁵は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基を表し、R⁶、R⁷は同一又は異なって、炭素数1~3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。]

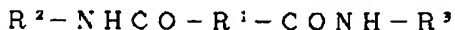
【請求項2】 請求項1に記載の方法で製造される表面粗面化フィルム。

【請求項3】 請求項1に記載の方法で製造される電気物品用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

※40



(1)

【式中、R¹は炭素数1~24の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のカルボン酸残基を表し、R²、R³は同一又は異なって、炭素数1~18のシクロアルキル基、シクロアルケニル基、

【化7】



*を10~140℃で結晶化してβ晶系ポリプロピレン未延伸フィルムを得、次いで延伸することを特徴とするβ晶系ポリプロピレン延伸フィルムの製造方法。

【化1】

※【産業上の利用分野】本発明は、β晶系ポリプロピレンフィルムの製造方法並びに当該方法により製造される表面粗面化フィルム及び電気物品用フィルムに関する。

【0002】

10 【従来の技術】ポリプロピレン原反フィルムにβ型結晶を生成させる方法としては、溶融ポリプロピレンを温度勾配下に結晶化させる方法や微量のβ晶核剤を添加混合する方法等が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者は長時間を要し、しかも微量の試料しか得られない欠点を有する。一方、後者の方法においてβ晶核剤としてγ-キナクリドン(POLYMER LETTERS, 6, 539-546 (1968))が有名であるが、当該核剤を適用した場合、ポリプロピレンとの混合において特別な装置や操作を必要とする欠点を有する。又、原反フィルム中に、一定量以上のβ型結晶を生成させるためには高温でフィルムを結晶化させる必要があるため成形に長時間を要することから実用性に欠け、更には製品が赤く着色するという問題点がある。

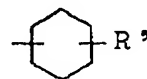
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解消すべく鋭意検討の結果、ポリプロピレンに対し、特定の構造を有するアミド化合物をβ晶核剤として所定量配合してなる溶融物を所定の温度で結晶化することにより、所期の目的を達成し得ることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

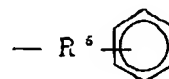
【0005】即ち、本発明に係るβ晶系ポリプロピレン延伸フィルムの製造方法は、ポリプロピレン100重量部に対し、一般式(1)で表されるアミド化合物を0.0001~5重量部含有してなるポリプロピレン樹脂組成物の溶融物を10~140℃で結晶化してβ晶系ポリプロピレン未延伸フィルムを得、次いで延伸することを特徴とする。

【0006】

【化6】

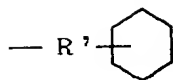


【化9】



又は

【化10】



で示される基を表す。R⁴は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基を表し、R⁵は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基を表し、R⁶、R⁷は同一又は異なつて、炭素数1~3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。]

【0007】本発明に係るポリプロピレン系樹脂は、プロピレンを主要な構成成分としてなる重合体であつて、具体的には、プロピレンホモポリマー、プロピレンを主体とした1-アルケン（エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1等）とのコポリマー（ランダム、ブロックのいずれをも含む。）、プロピレン・エチレン多元共重合体（5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン又は1,4-ヘキサジエンを含む。）、プロピレンとスチレン、無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸等のモノマーとの共重合体等が例示される。更には、前記ポリプロピレン系重合体と少量の熱可塑性樹脂、例えば高密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等とのブレンドポリマー等が例示される。

【0008】かかるポリプロピレン系重合体には、一般に使用されているチーグラ-ナツタ型触媒はもちろん、高立体規則性触媒の存在下で重合させて得られるポリプロピレン系重合体が含まれる。かかる高立体規則性触媒としては、例えば、遷移金属化合物（例えば、三酸化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物）をハロゲン化マグネシウム（例えば、塩化マグネシウム）を主成分とする担体に担持してなる触媒と有機アルミニウム化合物（トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等）とを組み合わせる触媒系が挙げられる。

【0009】又、重合法としては、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素を溶媒とするスラリー重合法、液体プロピレンを溶媒とする塊状重合法及び気相法等各種の方法が

【0010】当該ポリプロピレン樹脂のメルトフローレート（MFR）は、0.1~20g/10分程度の範囲が、フィルムの機械的物性等の諸物性及び加工性の面で好ましい。

【0011】一般式（1）で表されるアミド系化合物は、所定の脂肪族、脂環式又は芳香族のジカルボン酸と所定の脂環式又は芳香族のモノアミンとをアミド化することにより容易に調製することができる。

【0012】脂肪族ジカルボン酸として、より具体的に

は、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸等が例示される。

【0013】脂環式ジカルボン酸として、より具体的には、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジ酢酸等が例示される。

【0014】芳香族ジカルボン酸として、より具体的には、p-フェニレンジ酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1,8-ナフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス（3-カルボキシフェニル）メタン、ビス（4-カルボキシフェニル）メタン、2,2-ビス（3-カルボキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-カルボキシフェニル）プロパン、3,3'-スルホニルジ安息香酸、4,4'-スルホニルジ安息香酸、3,3'-オキシジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、3,3'-カルボニルジ安息香酸、4,4'-カルボニルジ安息香酸、3,3'-チオジ安息香酸、4,4'-チオジ安息香酸、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4,4'-イソフタロイルジ安息香酸、4,4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸等の芳香族二塩基酸等が例示される。

【0015】脂環式モノアミンとして、より具体的には、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2-エチルシクロヘキシルアミン、4-エチルシクロヘキシルアミン、2-プロピルシクロヘキシルアミン、2-イソプロピルシクロヘキシルアミン、4-プロピルシクロヘキシルアミン、4-イソプロピルシクロヘキシルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、4-n-ブチルシクロヘキシルアミン、4-イソブチルシクロヘキシルアミン、4-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、4-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、4-n-アミルシクロヘキシルアミン、4-イソアミルシクロヘキシルアミン、4-sec-アミルシクロヘキシルアミン、4-tert-アミルシクロヘキシルアミン、4-ヘキシルシクロヘキシルアミン、4-ヘプチルシクロヘキシルアミン、4-オクチルシクロヘキシルアミン、4-ノニルシクロヘキシルアミン、4-デシルシクロヘキシルアミン、4-

ウンデシルシクロヘキシルアミン、4-ドデシルシクロヘキシルアミン、4-シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、4-フェニルシクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロドデシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、 α -シクロヘキシルエチルアミン、 β -シクロヘキシルエチルアミン、 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミンが例示される。

【0016】芳香族モノアミンとして、より具体的には、アニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-エチルアニリン、*p*-エチルアニリン、*o*-プロピルアニリン、*m*-プロピルアニリン、*p*-プロピルアニリン、*o*-クミジン、*m*-クミジン、*p*-クミジン、*o*-*tert*-ブチルアニリン、*p*-*n*-ブチルアニリン、*p*-イソブチルアニリン、*p*-*sec*-ブチルアニリン、*p*-*tert*-ブチルアニリン、*p*-*n*-アミルアニリン、*p*-イソアミルアニリン、*p*-*sec*-アミルアニリン、*p*-*tert*-アミルアニリン、*p*-ヘキシルアニリン、*p*-ヘプチルアニリン、*p*-オクチルアニリン、*p*-ノニルアニリン、*p*-デシルアニリン、*p*-ウンデシルアニリン、*p*-ドデシルアニリン、*p*-シクロヘキシルアニリン、*o*-アミノジフェニル、*m*-アミノジフェニル、*p*-アミノジフェニル、*p*-アミノステレン、ベンジルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、 α -フェニルプロピルアミン、 β -フェニルプロピルアミン、 γ -フェニルプロピルアミン等が例示される。

【0017】上記一般式(1)で表されるアミド系化合物のうち、特に好ましい化合物としてはアジピン酸ジアニリド、テレフタル酸ジシクロヘキシルアミド及び2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド等があげられる。

【0018】当該アミド系化合物は、ポリプロピレン樹脂の調製時に配合してもよいし、別途調製した樹脂に添加混合してもよい。

【0019】アミド系化合物の適用量は、ポリプロピレン樹脂100重量部に対し、0.0001~5重量部程度、より好ましくは、0.001~1重量部程度である。0.0001重量部未満では β 型結晶が生成しにくく、5重量部を越えて含有しても効果上の優位差が認められず、又フィルムの破断伸度や破断強度が低下する等の欠点を生じる。

【0020】当該ポリプロピレン樹脂組成物は、通常、190~300℃程度で熔融し、押し出す。

【0021】本発明方法における樹脂溶融物の結晶化温度は、10~140℃であり、好ましくは20~120℃程度が推奨される。結晶化温度が10℃未満では β 型結晶の含有率が低く、本原反フィルムを後述する方法で延伸しても十分に粗面化したフィルムが得られない。又、140℃以上では結晶化に要する時間が長く実用的

でない。

【0022】即ち、上記温度下で冷却され、結晶化された未延伸の原反フィルム中には、後述するDSC法で10~95%程度、K値で0.2~1.0の比率の β 晶が含有される。ちなみに、より実用的な β 晶含有比率としては、DSC法で40~95%程度、K値で0.5~1.0の数値が提示される。

【0023】かくして得られた未延伸のポリプロピレン原反フィルムを、通常、120~180℃程度、好ましくは140~160℃の温度範囲で延伸することにより、所定のポリプロピレン延伸フィルムを得ることができる。

【0024】延伸方法は、一軸延伸及び同時又は逐次二軸延伸のいずれでも良い。

【0025】かくして得られるポリプロピレン延伸フィルムは、描画性、印刷性及び筆記性に優れた不透明な表面粗面化フィルムであるため、印刷用紙、トレーシングペーパー、医療及び食品包装用フィルムとして広く利用される。

【0026】本発明に係る表面粗面化フィルムを利用するに当たり、必要に応じて安定剤(エポキシ化合物等)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、硫黄系化合物等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、中和剤、制酸剤、造核剤、帯電防止剤(脂肪酸のグリセリンエステル、アミン系化合物、アミド系化合物等)、アンチブロッキング剤、滑剤(脂肪酸炭化水素、高級脂肪酸及びそのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、ロジン誘導体等)、着色剤(有機系化合物、無機系化合物)、エラストマー、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、硫酸バリウム等)、蛍光増白剤、抗菌剤(各種有機系化合物、銀イオン系、銅イオン系化合物)の各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

【0027】又、本発明に係るポリプロピレン延伸フィルムは、表面が粗面化されていることに起因してフィルム同士或いはフィルムとアルミ箔等の箔状電極が密着しがたいため、表面における油の拡散性(油含浸性)に優れており、電気ケーブル、コンデンサ、トランス等の小型軽量化と長期耐久性が要求される電気物品用フィルムとしても有用である。

【0028】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、 β 型結晶含有率、ヘイズ及び油含浸性は以下の方法により求めた。

【0029】 $[\beta$ 型結晶含有率の測定]

DSC法: ポリプロピレン原反フィルム約5mgをDSCの試料ホルダーにセットし、窒素雰囲気下で、20℃/分で昇温し、この時得られるDSCサーモグラムの α 型結晶と β 型結晶の融解ピーク面積より β 型結晶含有率

(面積%)を求める。

*線回折を行い、以下の式よりK値を求める。

【0030】X線法：ポリプロピレン原反フィルムのX*

$H(\beta_1)$

$$K値 = \frac{H(\beta_1)}{H(\beta_1) + H(\alpha_1) + H(\alpha_2) + H(\alpha_3)}$$

$H(\beta_1)$: β 晶 (300) 面の回折強度 (高さ)

$H(\alpha_1)$: α 晶 (110) 面の回折強度 (高さ)

$H(\alpha_2)$: α 晶 (040) 面の回折強度 (高さ)

$H(\alpha_3)$: α 晶 (130) 面の回折強度 (高さ)

【0031】【ヘイズ測定】延伸フィルムのヘイズは、10 JIS K6714に準じて測定した。

【0032】【油含浸性】直径50mmのガラス管にフィルムを2周巻き回し、これをコンデンサオイルの入ったシャーレ中に立て、25℃において毛管現象によってフィルム面間を上昇する油の状態を目視観察した。

【0033】実施例1

MFRが4.3g/10分のプロピレンホモポリマー粉末100重量部に対して、 β 晶核剤としてアジピン酸ジアニリド0.05重量部をヘンシェルミキサーで混合し、240℃でペレット化する。その後、Tダイ押出機を用いて240℃の樹脂温度でシート状に押し出し、70℃に維持されたチルロールにより冷却固化し、厚さ750 μ のポリプロピレン原反フィルムを得た。得られた未延伸フィルム中の β 型結晶の含有率はDSC法で65%、K値で0.81であった。

【0034】次いで、このフィルムを加熱ロール延伸機により、140℃において縦方向に5倍延伸し、次に、この縦延伸フィルムを空気加熱式横延伸機により、150℃において5倍延伸して、厚さ25 μ の二軸延伸フィルムを得た。このフィルムのヘイズは53%であり、表面は十分に粗化され、描画性及び印刷性に優れた不透明な白色フィルムであった。又、油の含浸性は良好であった。

【0035】実施例2

β 晶核剤としてテレフタル酸ジシクロヘキシルアミドを0.05重量部適用した他は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルム中の β 型結晶の含有率はDSC法で62%、K値で0.80であった。それより得られた二軸延伸フィルムのヘイズは51%であり、表面は十分に粗化され、描画性及び印刷性に優れた不透明な白色フィルムであった。又、油の含浸性は良好であった。

【0036】実施例3

β 晶核剤としてアジピン酸ジアニリド0.2重量部を適用した他は実施例1と同様にしてペレット化し、その後、実施例1で用いた押出機に原料を供給し、50℃に維持されたチルロールにより冷却固化して未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルム中の β 型結晶の含有率はDSC法で60%、K値で0.80であった。

【0037】次いで、実施例1と同様の方法で二軸延伸

し、厚さ25 μ のフィルムを得た。このフィルムのヘイズは50%であり、表面は十分に粗化され、描画性及び印刷性に優れた不透明な白色フィルムであった。又、油の含浸性は良好であった。

【0038】比較例1

β 晶核剤として γ -キナクリドンを0.05重量部適用した他は実施例3と同様にして二軸延伸フィルムを得た。この時得られた未延伸フィルム中の β 型結晶の含有率はDSC法で12%、K値で0.15であった。これより得られた二軸延伸フィルムのヘイズは5%であり、表面の粗化が不十分で、赤く着色していた。又、油の含浸性はやや不良であった。

【0039】比較例2

β 晶核剤を用いることなしに、実施例3と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。この時得られた未延伸フィルム中の β 型結晶の含有率はDSC法で0%、K値で0であり、これより得られた二軸延伸フィルムのヘイズは1%であった。表面が平滑な透明フィルムであった。油の含浸性は不良であった。

【0040】実施例4

β 晶核剤として2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミドを0.1重量部適用した他は実施例3と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルム中の β 型結晶の含有率はDSC法で65%、K値で0.90であった。それより得られた二軸延伸フィルムのヘイズは60%であり、表面は十分に粗化され、描画性及び印刷性に優れた不透明な白色フィルムであった。又、油の含浸性は良好であった。

【0041】実施例5

β 晶核剤として2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド0.1重量部を適用した他は実施例1と同様にしてペレット化し、その後、実施例1で用いた押出機に原料を供給し、20℃に維持されたチルロールにより冷却固化して未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルム中の β 型結晶の含有率はK値で0.87であった。

【0042】次いで、実施例1と同様の方法で二軸延伸し、厚さ25 μ のフィルムを得た。このフィルムのヘイズは35%であり、表面は粗化され、描画性及び印刷性に優れた半透明なフィルムであった。又、油の含浸性は良好であった。

【0043】

【発明の効果】本発明に係るアミド化合物を β 晶核剤として適用することにより、比較的低温で高速成形が可能であり、表面粗面化フィルムや電気物品用フィルムとし

て有用な β 晶ポリプロピレン延伸フィルムを工業的に製

造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 L 7:00

4F

(72)発明者 北川 宏

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 川嶋 右次

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内